

## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭59-66577

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 D 06 N 3/14 101 6617-4F  
 D 06 M 15/52 7107-4L

⑯ 公開 昭和59年(1984)4月16日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 11 頁)

## ⑯ 優れた耐久性を有する皮革様シート物

⑯ 特 願 昭57-172953

⑯ 出 願 昭57(1982)9月30日

⑯ 発明者 平井広治

倉敷市酒津1660

⑯ 発明者 原和雄

倉敷市倉敷ハイツ6番16号

⑯ 発明者 岡村高幸

岡山市塚342

⑯ 発明者 星加忠厚

高槻市別所中の町4-29

⑯ 出願人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

⑯ 代理人 弁理士 本多堅

## 明細書

## 1. 说明の名称

優れた耐久性を有する皮革様シート物

## 2. 特許請求の範囲

1. 繊維質基体(I)及びポリカーボネート被覆層(I)からなり、かつポリウレタン被覆層(II)が少なくとも下記の(I-a)層及び(I-b)層から構成され、さらに(I-a)層が(I)層と(I-b)層の間に存在している皮革様シート物において、該(I-b)層は

(1) ポリカーボネート連鎖を主体とするジオールとエチレンオキサイド構造単位を含んでいたるジオールを主体とする混合ジオールであるあるいは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキサイド構造単位を主成分として有しているブロック共重合体ジオールであるがのいずれかの高分子ジオールであり、かつこの高分子ジオール中における $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 基単位の割合は全高分子ジオールに対して0~5重量%であ

る平均分子量が600~5000の範囲の高分子ジオール(但し、上記は繰り返し数)。

(2) 脂肪族または脂環族有機ジイソシアネート。

(3) 脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により

(4) ヒドラジンまたはジヒドラジド、から実質的に合成され、かつ上記(3)の化合物に対する上記(4)の化合物の割合がモル比で4.0以下であることを満たすポリウレタン、ならびにこのポリウレタンに対する0.01~8重量%の範囲内の量の、含金属錯塩染料、酸性染料、堿架染料、堿化染料からなる群から選ばれた少なくとも一種の染料から形成された層であり、

該(I-b)層は

(5) 平均分子量が600~5000の範囲のポリカーボネートジオール。

(6) 脂肪族または脂環族有機ジイソシアネート。

(7) 脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により

(8) ヒドラジンまたはジヒドラジド。

から実質的に合成され、かつ上記(7)の化合物に対する上記(8)の化合物の割合がモル比で2.0以下であるポリウレタンである。このポリウレタンから製造した厚さ5.0μの乾式フィルムの20℃、2000/分の引張り速度における100%モジュラス〔インストロンTMM型引張り試験機を用いて3号ダンベルで測定〕が(15-X)×5kg/cm<sup>2</sup>(ただし、Xは(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-の重量%)より大きく、かつ該(II-a)層を構成している前記ポリウレタンの100%モジュラス(測定方法、条件は前述と同じ)より大きいポリウレタンから形成された層であることを悟りとする優れた耐久性を有する皮革様シート物。

2. ポリウレタン被覆層(II-a)と基体層(I)の間に、少なくともポリカーボネートポリオールと脂肪族あるいは脂環族有機ポリイソシアネートを必須成分として合成されたポリウレタン被覆層(II-c)が設けられている特許請求の範囲第1項記

載の皮革様シート物。

3. ポリウレタン被覆層(II-c)に酸化チタン等の顔料が添加されている特許請求の範囲第2項記載の皮革様シート物。

4. ポリウレタン被覆層(II-c)に含まれている染料が含金属錯塩染料である特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の皮革様シート物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は耐光性及び耐加水分解性に優れ、かつ鮮明な色調を有する高耐久性の皮革様シート物に関するものであり、特に自動車座席シートや応接椅子等の長期間使用される用途に好適でかつ高級感のある色調を有する皮革様シート物を提供するものである。

従来よりポリウレタン系の皮革様シート物は塩ビレザーに比べ風合、感触、外観が良好なため、靴、鞄、鞄、衣料、手袋、ベルト、家具等の材料として多量に使用されてきた。しかしながら応接椅子や事務用の椅子等の家具や自動車座席シート等の様に5年から10年といつた長期にわたつ

て使用されるものにおいては、従来のポリウレタン樹脂に上り製造された皮革様シート物ではポリウレタンの耐光性、耐加水分解性が劣悪なため到底長期の使用に耐え得ないものであつた。

ポリウレタンは、ポリエステル系やポリエーテル系等の高分子ジオールを有機ジイソシアネートおよび鍛伸長剤である活性水素化合物と反応させることにより得られるものであるが、例えば有機ジイソシアネートとして芳香族有機ジイソシアネートを用いると得られるポリウレタンは耐光劣化性に劣り、具体的には光照射による黄変、強伸度低下、架橋硬化をきたすことが知られている。また高分子ジオールとしてポリエステル系のものを使用した場合には、エステル結合が加水分解を受けて劣化し、皮革様シート物の表面が短期間に粘着性を落したり、著しいものにあつては表面全体に無数の亀裂が入つたり、基体に積層されたポリウレタン樹脂層が基体より剝離する等の現象が発生するため、ポリエステル系ポリウレタンは耐久性を必要とする皮革様シート物には本質的に適し

ていない。またポリエーテル系のポリウレタンは加水分解性に優れているものの酸化劣化が大きく、紫外線や熱により容易に劣化する。それゆえ高耐久性を要する分野へのポリウレタン系皮革様シート物の進出は極めて困難であった。

また、従来ポリウレタン系皮革様シート物の着色は顔料または染料あるいはこれらを主成分とする着色剤が使用されている。染料による着色は、顔料による着色に比べ色相が鮮明なこと、透明性があることなどより深みのある色調が得られ、また色の種類も多い等の利点もあり、したがつて染料により着色された皮革様シート物は高級感のあるものとなる。しかしながらその反面、染料により着色された皮革様シート物は、色移行、色落ち、褪色、にじみ等の問題を有しており、これらを防ぐためにポリウレタン樹脂の選択や皮革様シート物の製造時におけるポリウレタン樹脂の熟成加工法が極めて重要なとなる。一般にポリウレタンはある種の染料を比較的吸収、捕捉するが、その程度は十分でなく、具体的には染料がポリウレタン層

から他のポリウレタン層や他のポリマー層へ移行して染料褪色を生じたり、耐光性は日光の暴露や加熱により著しい褪色を生じるなどの致命的欠陥を有している。

本発明者らは、前述した耐久性、光や熱やNO<sub>x</sub>ガスに対する染色褪色性および染料移行防止性に優れ、かつ強拘束においても表面物性が低下せずさらに高級感を有する皮革様ビニル物について検討した結果、特定のポリウレタン層を使用し、これらのポリウレタンを特定の順序で構成することにより、上記の要求性の全てを満足に併せ有する高耐久性皮革様シート物を完成した。

すなわち本発明の高耐久性皮革様シート物は、繊維質基体(I)およびポリウレタン被覆層(II)からなり、かつポリウレタン被覆層(II)が少なくとも下記の(II-a)層及び(II-b)層から構成され、さらに(II-a)層が(I)層と(II-b)層の間に存在している皮革様シート物において、

該(II-a)層は、(1)ポリカーボネート連鎖を主体とするジオール

とエチレンオキサイド構造単位 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を含んでいるジオールを主体とする混合ジオールであるか、あるいは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキサイド構造単位を主成分として有しているブロック共重合体ジオールであるかのいずれかの高分子ジオールであり、かつこの高分子ジオール中における $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 単位の割合は全高分子ジオールに対して0~5重歛まである平均分子量が600~5000の範囲の高分子ジオール(但し、上記は繰り返し数)、(2)脂肪族または脂環族有機ジイソシアート、(3)脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により

(4)ヒドラジンまたはジヒドラジド、から実質的に合成され、かつ上記(3)の化合物に対する上記(4)の化合物の割合がモル比で4.0以下であることを満たすポリウレタン、ならびにこのポリウレタンに対して0.01~8重歛までの範囲内の量の、含金硝錫塩染料、酸性染料、堿性染料、堿化染料からなる群から選ばれた少なくとも一種の染

料から形成された層であつて、該(II-a)層は、該(II-b)層は

(5)平均分子量が600~5000の範囲のポリカーボネートジオールまたは当該ジオールのモノマー、(6)脂肪族または脂環族有機ジイソシアート、(7)脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により

(8)ヒドラジンまたはジヒドラジド、から実質的に合成され、かつ上記(6)の化合物に対する上記(7)の化合物の割合がモル比で2.0以下であるポリウレタンである。このポリウレタンから製造した厚さ5.0μの乾式フィルムの-20℃、+20℃/分の引張り速度における1.0.0%モジニアス(インストロンT.M.M.型万能引張り試験機を用いて3.0ダニベルで測定)が $(1.5-X) \times 5 \text{ kg/cm}^2$ (但し、Xは(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の重歛数)より大きく、かつ該(II-a)層を構成している前記ポリウレタンの1.0.0%モジニアス(測定方法、条件は前述と同じ)より大きいポリ

ウレタンから形成された層であることを特徴とするものである。

以下に本発明の個々の構成要件について具体的に説明する。

まず本発明を構成している繊維質基体(I)は、例えは綿布不織布、横罫不織布、綿布や綿布などの繊維集合体、あるいはこれらの繊維集合体に弹性重合体を主体とする重合体の溶液または分散液を含後し、多孔質または非多孔質に凝結せしめたものである。繊維集合体を構成する繊維としては普通の繊維、異形断面繊維、高収縮繊維等海島状断面構造繊維、バイメタル型断面構造繊維、ミクロファイブリル集束体繊維、れんこん状繊維などおよびこれらとの混合繊維が用いられる。ミクロファイブリル集束体繊維およびれんこん状繊維は、溶剤に対する溶解性の異なる2種以上の高分子物質から紡糸された海島状断面構造を有する特殊繊維から一成分を溶剤で溶解除去することにより得られる。すなわち該特殊繊維から母成分を溶解除去すればミクロファイブリル集束体繊維が得られる。特殊

樹脂から高成分を溶解除去すればれんこん状樹脂が得られる。皮革様シート物用樹脂体においては、樹脂と硫化重合体とは完全に密着していない方が好ましい。樹脂樹脂体に含まれる重合体としては、ポリウレタンエラストマー、ポリ塩化ビニル、ポリアミドなどがある。

次にポリウレタン被覆層(II-a)は前述したようなポリウレタンおよび染料から形成されたものであるが、該ポリウレタンを合成するために用いられる高分子ジオールは、ポリカーボネート連鎖を主体とするジオールとエチレンオキサイド構造単位  $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{O--}$  を含んでいるジオールを主体とする場合ジオールか、あるいは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキサイド構造単位を主成分として有しているブロック共重合体ジオールのいずれかであるが、性能および原料の入手のしやすさの点で前者の方が好ましい。なおポリ

カーボネート連鎖とは  $\text{--R--O--C--O--R--}$  で表わされる基である(但しRは2価の有機基を表わし、pは

重合度を表わす)が、Rがヘキサメチレン基である場合が最も好ましい。高分子ジオール中のポリカーボネート連鎖は耐水分解性および耐酸化劣化性(耐光性、耐熱劣化性)に格段に優れていいるため、これを有しているポリウレタンも同様の性質を有することとなる。また被覆層(II-a)を構成しているポリウレタンの合成に用いられる全高分子ジオール中に占めるエチレンオキサイド構造単位の割合は塗装時の表面物性や光褪色に不利となる染料の少ない淡色系の合成皮革の場合の耐光堅牢性を重視する場合は0~5重合度の範囲内が良好となる。5重合度を越える時は、染料保持性は良好なもの、染料の使用量が少ない淡色系の合成皮革においては長時間の耐光促進テスト(Fade-O-meter 500時間以上)を行なうと褪色が認められやすくなる(染料量の多い濃色系の合成皮革の場合は5重合度を越えても耐光性の低下は全く生じない)。また高分子ジオール中に含まれているエチレンオキサイド鎖  $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{O--}$  の重合度nの数も耐久性にわずかながら影響を及ぼす。

nの数が平均値で1.2未満である場合は得られるポリウレタンの染料分子との親和性は比較的小さく、この様なポリウレタンに染料を配合しても時間の経過と共に、あるいは温度の上昇により徐々に染料分子が(II-a)層外へ移行して皮革様シート物の染料褪色が生じ製品の品質を損うこととなる。またnの数が平均値で1.00を越える場合は得られる皮革様シート物の表面物性、耐水性が若干ではあるが不良となるとともに耐光性等の点においてもやや悪くなる。nの平均値を特に1.5~8.0の範囲内にした場合により一層本発明の目的が達成される。さらに高分子ジオールの平均分子量は600~5000の範囲内にある必要があり、600未満の場合には得られるポリウレタン樹脂は柔軟性を有さず、その結果皮革様シート物の風合、屈曲性や表面物性が不良となり、また5000より高い場合には反対に軟らかくなりすぎて弾性が失われポリウレタン樹脂の強度が低下し皮革様シート物にした場合表面物性が極端に低下したものとなる。

また該(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いられる有機ジイソシアネートは脂肪族系または脂環族系のものである必要があり、これら以外の例えば芳香族有機ジイソシアネートを用いると得られるポリウレタンは耐光劣化性に劣り、具体的には皮革様シート物の光黄変、ポリウレタンの劣化にもとづく表面物性の低下を招き、さらには耐光染色堅牢性も不良となる。

鎮伸長剤についても、脂肪族または脂環族有機ジアミンを使用することが必要であり、芳香族有機ジアミンでは上記芳香族有機ジイソシアネートの場合と同様に耐光劣化性等が不良となる。本発明のポリウレタン被覆層(II-a)ではポリエチレンオキサイドを含有する高分子ジオールが使用されるため耐酸化劣化性が多少低下することとなるが、この耐酸化劣化性の低下を抑えるために、鎮伸長剤の一成分としてヒドラジンまたはジヒドラジドを該ジアミンに対してモル比で4.0以下である様に用いるのが好ましい。ヒドラジンまたはジヒドラジドを使用することにより、ポリウレタ

ンの耐光性の他に耐候性が良好となり、さらには染料配合物の耐光性および耐酸化性も向上する。ヒドラジンまたはジヒドラジドの使用量が前記4.0を越える場合は、皮革模シート物の耐酸化劣化性は向上するものの耐加水分解性、耐ブロッキング性が大きく低下する。

本発明のポリウレタン被覆層(II-a)は上述のような原料より得られたポリウレタンに染料を配合したものであるが、配合される染料は含金属錯塩染料、酸性染料、堿性染料、堿化染料のいずれかであるが、これら染料のなかでも含金属錯塩染料が染料移行防止性の点で特に好ましい。含金属錯塩染料とは金属原子と染料分子とが1:1の比率または1:2の比率で錯塩を形成している染料のことであり、通常は分子内にスルホンアミド基やアルキルスルホン基などを有しており、全体として負の荷電を有している。錯塩を形成している金属はクロムが最も一般的でその他コバルト、銅等が使用される。1:2型含金属錯塩染料が最も好ましい。

ヘキサンジオールポリカーボネートグリコールが用いられる。

ポリカーボネート連鎖を有するポリオールをソフトセグメントとするポリウレタンは他のポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールをソフトセグメントとするポリウレタンや他のポリマー、たとえばアクリル系、セルロース系、アミト系のポリマーに比べて染料親和性が極めて小さく染料移行防止能が極めて大きい。例えば耐加水分解性の良好なポリテトラメチレンクリコールやポリブロピレンクリコールを使用し有機ジイソシアネートとしてイソホロジイソシアネートを使用しかつ鎖伸長剤としてイソホロジアミンおよび酸化劣化防止剤としての作用を有するヒドラジンを使用して合成されたポリウレタンは耐光性および耐加水分解性が良好であるが、これらのポリウレタンや耐加水分解性の組合良好なポリエステルであるポリカブロラクトンポリオールやエステル基濃度の小さいポリエステルを使用したポリウレタンが染料保持性の良好なポリウレタン被覆層

・ポリウレタン被覆層(II-a)は、通常前述の染料の中より選ばれた少なくとも一種の染料をポリウレタン溶液に添加したのちポリウレタン溶液より溶媒を除去する方法により形成されるが、配合される染料の量は該(II-a)層のポリウレタンに對して0.1~8重量%である。また(II-a)層の厚さとしては1~500μの範囲が好ましい。

本発明の皮革模シート物ではポリウレタン被覆層(II-a)の上にポリウレタン被覆層(II-b)が形成されている。この(II-b)層により(II-a)層内の染料が層外に移行することを防ぐことが可能となると共に、皮革模シート物の表面物性が向上し、さらには耐加水分解性が向上する等の大きな利点が生じる。

このポリウレタン被覆層(II-b)に使用されるポリウレタン樹脂は前述したような原料より得られるが、より詳しく説明するとまず高分子ジオールとして耐加水分解性、耐酸化劣化性に優れ、染料親和性の小さい平均分子量600~5000の範囲のポリカーボネートジオール、好ましくは1,6-

(II-a)の上に積層されていても意外なことに染料移行防止性がむしろ不良となり逆効果となるが、本発明のごとくポリカーボネートポリオールをソフトセグメントとするポリウレタンが(II-a)層上に積層された場合には(II-a)層の染料保持性が非常に向上する。

本発明では(II-a)層の-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-の割合が0~5重量%と少ないので染料保持性が不足となるため、(II-b)層は必須であり、特に(II-b)層のポリウレタンの100%モジユラスが染料保持性、表面物性、耐NO<sub>x</sub>ガス変色に大きな影響を与えるため、これらの点で総合的に満足するためには(II-b)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-の重量%によって(II-b)層の厚さを変更する必要がある。すなわち(II-b)層を構成しているポリウレタンから製造した厚さ50μの範式フィルムの20℃、20mm/分の引張り速度における100%モジユラス(インストロンTM型万能引張り試験機を用いて3号ダンベルで測定)が

$(1.5-X) \times 6 \mu/\text{cm}$  (但し、 $X$ は(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成で用いた全高分子ジオール中の $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 基の量)より大きくなつて(II-a)層を構成している前記ポリウレタンの100%モジュラス(測定方法、条件は前述と同じ)より大きくなるようにポリウレタンの原料またはその比率を決定することにより達成される。特に $\text{NO}_x$ ガス変色性および染料保持性については(II-b)層を有することが特に有効であり、かつ(II-a)層の染料捕捉能( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 基含有量)が大きほど耐 $\text{NO}_x$ ガス変色性および染料保持性が良好である。それゆえ(II-a)層の $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 基含有量が低下するほど(II-b)層の100%モジュラスを大きくし、(II-a)層の100%モジュラスとの差を大きくするのが良い。またこの(II-b)層に用いられるポリウレタンは染料移行防止能を有していることが必須であるため、その高分子ジオールは染料親和性基、たとえばエチレンオキシド構造単位 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 基を実質的に有していないことが重要である。

(II-b)層用のポリウレタンを合成するため用いられる有機ジイソシアネートは脂肪族系または脂環族系のジイソシアネートであり、また鎮伸長剤は脂肪族系または脂環族系のジアミンである。必須によりヒドラジンまたはジヒドラジドが鎮伸長剤の一端として併用されるが、そのときの有機ジアミンに対するヒドラジンまたはジヒドラジドの割合はモル比で2.0以下であることが重要である。2.0を越えると耐酸化劣化性は向上するが、染料移行防止能、耐加水分解性および耐プロツギング性が大きく低下する。ジイソシアネートおよびジアミン成分として脂肪族または脂環族以外のものを用いた場合には、耐光劣化性が著しく低下すると共に(II-a)層の褪色を生じる。すなわち芳香族系のジイソシアネートまたはジアミンを用いたポリウレタンは光により分解を受け、この分解により生じたラジカルが(II-a)層に存在している染料分子を攻撃し、その結果染料分子が分解、変性されて褪色することとなる。

ポリウレタン被覆層(II-a)および(II-b)に

使用される脂肪族または脂環族有機ジイソシアネートの代表例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート(水添加TDI)、4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添加MDI)、イソブロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添加キシリレジジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等があげられる。また脂肪族または脂環族有機ジアミンの代表例としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、4,4-ジアミノジシクロヘキシルメタジ、ビペラジン、シクロヘキジレンジアミン等があげられる。またヒドラジンあるいはジヒドラジド類としては、ビドラジン、ヒドラジン水和物、 $N,N$ -ジメチルヒドラジン、アジビン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、 $\alpha$ -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド等があげられる。

ポリウレタン被覆層(II-b)は、通常ポリウレタン樹液より溶媒を除去する方法により形成され、(II-b)層の厚さとしては1~100μの範囲が好ましい。

本透明の皮革様シート物は、必須成分として繊維質基体(1)、ポリウレタン被覆層(II-a)および(II-b)を有しているが、これら以外に、たとえば(II-a)層と基体(1)との間に、高分子ジオール成分が実質的にポリカーボボートポリオールでありジイソシアネート成分が脂肪族あるいは脂環族有機水溶性ジイソシアネートであるポリウレタン被覆層(II-b)を設げてもよく、これにより(II-a)層中の染料が基体(1)へ移行するのを防ぎ、その結果染料保持性の極めて良好な皮革様シート物が得られる。

つまりこれらの横層されたポリウレタン樹脂は全て耐光性、耐熱性、耐 $\text{NO}_x$ ガス等が良好であるため光、熱、 $\text{NO}_x$ ガスによつても染料褪色が全く起こらず、さらには溶剤薬品に対しても染料保持性が良好となるため染料変褪色の点でおよび耐消

時の表面物性の点で従来の皮革様シート物に比べて画期的な向上をえることができる。ルートは、ポリウレタン被覆層(II-c)に使用されるがリウレタンは次の様な方法で合成されるもので代替される。すなわちポリイソシアネート成分としてヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロシアジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キメリレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等のジイソシアネートあるいはこれらのジイソシアネートとグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールを反応させて得られるイソシアネート末端の三官能以上のポリイソシアネートを使用し、これと分子中に少なくとも1旦基を有する有するポリカーボネート系のポリオールまたはポリウレタンより合成されるものや、あるいはポリカーボネートジオールと脂肪族あるいは脂環族有機ジイソシアネートより末端イソシアネート基を有するブレ

水物等を組合せ、つづいて脂肪族あるいは脂環族ジアミンにより縮合して得られるものである。この場合のポリウレタン層は同様に必要により助伸長剤としてヒドロジオール等のジヒドロシドを併用してもよい。なお(II-c)層の厚さは通常1~5.0mmの範囲である。

なおポリウレタン被覆層(II-c)および(II-a)層については乾式皮膜の形体でも気泡構造になつていてもよいが、風合、外観、ポリューム感、耐屈曲性、折れシワ等の面より発泡構造になつているものの方が高級感があり好ましい。またこれら(II-a)層、(II-b)層、(II-c)層には(II-a)層に含まれている染料を摸わない安定剤や添加剤さらには重合体などを有していてもよい。気泡層を形成するためには、ポリウレタン樹脂に各種気泡剤を混合し加熱して気泡剤を分解させる方法や水混和性溶剤に溶解させたポリウレタン樹脂を離型性支持体上に塗布してから水中に浸漬して膨脹させてスポンジシートを得る方法、高濃度のポリウレタンエマルジョンを発泡機を用いて

泡立たせてから離型性支持体上に塗布し泡をつぶさないように乾燥して得る方法、あるいはワンショット法によるウレタンフォーム製造技術を利用する方法、さらにはポリオール、有機ポリイソシアネート、気泡剤、有機溶剤からなる配合液を加熱し、溶剤の揮散と気泡剤の分解による気泡の生成により気泡層を形成する方法やその他多くの方法が知られているがいずれの方法によつて製造されていてもよい。

さらに本発明の皮革様シート物は(II-a)層中の染料量が少ない淡色系であるため皮革様シート物にした場合には基体(I)の有している色や色斑、凹凸斑等が透けて見えることとなるが、これはポリウレタン被覆層(II-c)に酸化チタンを添加して遮蔽するのが好ましく、また染料褪色に不利な淡色系において特に耐光堅牢性が厳しく要求される場合には染料と似た色を有する顔料を顔料または酸化チタンと混合して(II-c)層に添加し遮蔽するのが外観及びより高度の耐光性を付与できる点で好ましい。

本発明の皮革様シート物を得る方法として、基体(I)の上に又は(II-b)層を形成させた支持体の上に(II-b)層を形成させた後、染料液中にそれを浸漬して(II-a)層を染色し、染色物上にそれ(II-b)層を形成させる方法あるいは基体(I)をはり合わせる方法等を用いてもよい。特に染料として油染染料または硫化染料を用いる場合には一般的にこの方法を用いるのが好ましい。

さらに本発明の皮革様シート物において、ポリウレタン被覆層(II)の上に表面強度を高めたり色調を調整するための重合体層、さらには各ポリウレタン被覆層間に(II-a)層に含まれている染料の分解・変性をもたらさない重合体層等を挿入、積層してもよい。

次に本発明の皮革様シート物の典型的な断面積層構造を添付の図面により説明する。第1図および第2図において、1は纖維質基体(I)、2,3および4はポリウレタン被覆層(II)を模わしている。第1図においてポリウレタン被覆層(II)は染料を含むポリオキシエチレン-ポリカーボネート系ポリ

以下実施例により本発明を具体的に説明する。  
 なお実施例中耐加水分解性とは、得られた皮革様シート物を相対湿度 94% の温度 70℃ の雰囲気中（シャンクルテスト条件）で 10 週間放置した結果生じる表面のペタッキ、表面起裂、被覆層の剥離、染料褪色（撥油性の染料移行性の有無）等を調べたものである。また耐光性はフジードメータにて 63℃ 雰囲気で 500 時間カーボンアーチ燈で輻射した場合の染料褪色を見たものである。また耐熱性は 120℃ のオーブン中で 500 時間処理した後の染料褪色を調べたものである。耐 NO<sub>x</sub> ガス性とは 50 ppm の NO<sub>x</sub> ガス雰囲気中で 24 時間放置した時の染料褪色を見たものであり、これらの感光度は変褪色用グレースケール及び汚染用グレースケールを用いて判定した。感光度が 5 級

見える損傷がついた場合には×をもつて示した。耐プロトキシング性の評価は $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$ の大きさの試験片を2枚準備し各自を水で濡らし相接する様に重ね合せ、これに3kgの荷重をかけ、70°Cで24時間放置したのち、これを剥すときに粘着性を生じるか否かを判定したものである。

また実施例において、使用したポリウレタンの  
原料となつた高分子ジオール、ジイソシアネート  
化合物および触伸長剤については略号を用いて示  
したが、略号と化合物の関係は以下の通りである。

| 略号   | 化合物                       |
|------|---------------------------|
| PC   | 1,6-ヘキサンジオールポリカーボネートグリコール |
| PEG  | ポリエチレンエーテルグリコール           |
| PBA  | ポリブチレンジメチレングリコール          |
| PTG  | ポリテトラメチレンエーテルグリコール        |
| IPDI | イソホロンジイソシアネート             |
| HxDI | ジシクロヘキシルメタン-4,4-ジイソシアネート  |
| RDI  | ヘキサメチレンジイソシアネート           |

のものは全く褪色が無く4級B級、2級と下るに従つて堅牢度が低下し、1級は堅牢度が著しく不良の場合である。また染料移行性は $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ の大きさの試験片と同じ大きさの白色ポリウレタンシートを用意し試験片上に該白色ポリウレタンシートを重ね合わせ、ガラス板(大きさ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 厚さ3mm)ではさみ、7kgの荷重をかけて70℃のオーブン中で24時間圧縮し、その結果白色ポリウレタンシートへの試験片からの染料の移行の程度を判定したものである。判定には専用グレースケールを用い1~5級のどの般にあたるかを判定した。表面物性および水浸潤時の表面物性はテーパー型摩耗試験機で荷重1kg、摩擦回数1000回、さらに折目摩耗試験機(カストム式)にて荷重2kg、摩擦回数3000回処理した場合の表面摩耗程度を観察した結果である。浸潤時の表面物性の測定においては、80℃の水中に24時間浸漬した後、ニップローラーで絞り、その後直ちにテーパーおよびカストムを測定する。変化ない場合には○、少々傷がつく場合には△、基体が

| 略号    | 化合物                    |
|-------|------------------------|
| MDI   | ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート |
| HeXDI | 水添化キシリレンジイソシアネート       |
| IPDA  | イソホロジアミン               |
| HxDAM | 4,4'-ジアミノジクロヘキサンメタン    |
| HH    | ヒドラジン・ヒドラー             |
| ADH   | アジピン酸ジヒドラジド            |
| IDH   | イソフタル酸ジヒドラジド           |
| EG    | エチレングリコール              |
| TMP   | トリメチロールプロパン            |

实施例 1~15, 比较例 1~14

離型紙上に順次ポリウレタン被膜層(Ⅱ-b)、(Ⅱ-c)層、場合により(Ⅱ-c)層をそれぞれ乾燥層み20μ、15μ(発泡層のときは70μ)、40μ(発泡層のときは200μ)となるようにポリウレタン溶液をナイフコーテーにて塗布し、末だ粘着性を有するうちに基体(Ⅰ)(綿綾毛布)の上に貼り合せて、加熱乾燥したのち、離型紙を剥離して染料仕上皮革シート物を得た。(Ⅱ-b)

層、(II-a)層および(II-c)層に用いたそれぞれのポリウレタンの原料は第1表に示す通りである。また結泡剤としては過酸化アンモニウムを用いた。なおポリウレタン被覆層(II-a)には1:2混合金属錯塩塗料のIr. Brown GRLを(II-a)層のポリウレタン層に対して2重量%添加されている。また実施例15においてはIr. Brown GRLに代えて酸性染料のSolar Red Bを用いた。また(II-c)層には、場合によりTiO<sub>2</sub>(ルチル型)や顔料を使用した。

得られる皮革様シート物の耐久性、維持率性、染料移行性、表面物性、その他の物性の比較を行ない、その結果を第2~3表に示した。表より明らかに如く本発明の皮革様シート物は独立した耐久性と染料保持性、染料堅牢性を有している。

第 1 表

| 原料<br>ポリウ<br>レタン層 | 高分子ポリオール:分子量<br>(モル比)  | 有機ポリイソシア<br>ネート(モル比)     | 鎖伸長剤<br>(モル比)       | M100 <sup>*1</sup><br>(kg/cm) |
|-------------------|--|--------------------------|---------------------|-------------------------------|
| ①                 | PC:2000(0.95), PEG:2000(0.05)  | IPDI(2.2)                | IPDA(0.8), HH(0.4)  | 2.9                           |
| ②                 | PC:2000(0.98), PEG:2000(0.02)  | IPDI(2.2)                | IPDA(0.8), HH(0.4)  | 3.0                           |
| ③                 | PC:2000(1.00)  | IPDI(2.2)                | IPDA(0.8), HH(0.4)  | 4.7                           |
| ④                 | PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)  | HisMDI(2.2),<br>HDI(2.2) | IPDA(1.2)           | 3.4                           |
| ⑤                 | PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)  | IPDI(2.2)                | IPDA(1.2)           | 2.8                           |
| ⑥                 | PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)  | IPDI(2.2)                | LDH(0.6), IPDA(0.6) | 4.3                           |
| ⑦                 | PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)  | IPDI(2.2)                | ADH(0.6), IPDA(0.6) | 2.9                           |
| ⑧                 | PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)  | IPDI(2.2)                | HisDAM(1.0)         | 3.2                           |
| ⑨                 | PC:2000(0.91), PEG:1000(0.09)  | IPDI(2.0)                | HH(1.2)             | 2.6                           |
| ⑩                 | PC:2000(0.95), PEG:2000(0.05)  | IPDI(2.2)                | IPDA(0.8), HH(0.4)  | 2.4                           |
| ⑪                 | PC:2000(0.80), PEG:2000(0.20)  | IPDI(2.2)                | EG(1.5)             | 2.5                           |
| ⑫                 | PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)  | MDI(2.5),<br>IPDI(2.2)   | IPDA(0.8), HH(0.4)  | 2.3                           |
| ⑬                 | PBA:2000(0.96), PEG:2000(0.04)   | IPDI(2.2)                | IPDA(0.8), HH(0.4)  | 2.0                           |
| ⑭                 | PTG:2000(0.96), PEG:2000(0.04)   | IPDI(2.2)                | IPDA(0.8)           | 4.5                           |
| ⑮                 | PC:2000(1.0)   | HisMDI(2.0)              | IPDA(1.2)           | 7.6                           |
| ⑯                 | PC:2000(1.0)   | HisMDI(2.6)              | IPDA(1.6), HH(0.4)  | 1.02                          |
| ⑰                 | PC:2000(1.0)   | HisMDI(3.0)              | IPDA(2.0), HH(0.5)  | 1.34                          |
| ⑱                 | PC:2000(1.0)   | HisMDI(3.5)              | IPDA(2.0)           | 0.92                          |
| ⑲                 | PBA:2000(1.0)  | HisMDI(3.0)              | IPDA(2.0)           | 8.3                           |
| ⑳                 | PTG:2000(1.0)  | HisMDI(3.0)              | IPDA(2.0)           |                               |
| ㉑                 | (PC:2000とIPDIよりの末端OHプレポリマー)と(TMPと3モルのHDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン    |                          |                     |                               |
| ㉒                 | (PC:2000とIPDIよりの末端OHプレポリマー)と(TMPと3モルのHisMDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン |                          |                     |                               |
| ㉓                 | (PC:1000とIPDIよりの末端OHプレポリマー)と(TMPと3モルのIPDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン   |                          |                     |                               |
| ㉔                 | (PC:1000と(TMPと3モルのHDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン                       |                          |                     |                               |
| ㉕                 | と同じポリウレタンでTiO <sub>2</sub> および顔料を含有する架橋タイプポリウレタン                       |                          |                     |                               |

\*1 100%モジュラスの値を示す。

第2表 試験結果(1)

| 項目<br>実験番号 | (1) ポリウレタン被覆層   |      |      | 耐加水分解性<br>(シャングルテスト)<br>10週間 | 耐光性<br>(エーテル-<br>500時間)<br>染料褪色(級) | 耐熱性<br>(120°C×500<br>時間)<br>染料褪色(級) | 耐NO <sub>x</sub> ガス性<br>(50ppm×24<br>時間)<br>染料変色(級) | 染料<br>移行性<br>(級) | 表面<br>物性 | 湿润時<br>の表面<br>物性 | 耐プロッ<br>キング性 | 総合<br>評価 |
|------------|-----------------|------|------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|------------------|----------|------------------|--------------|----------|
|            | II-c            | II-a | II-b |                              |                                    |                                     |   |                  |          |                  |              |          |
|            | 表面ベタッキ<br>褪色(級) |      |      |                              |                                    |                                     |   |                  |          |                  |              |          |
| 実施例 1      | -               | ①    | ⑩    | なし                           | 4-5                                | 5                                   | 4-5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 2        | -               | ②    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 4-5   | 5                | 4-5      | ◎                | ○            | ○        |
| # 3        | -               | ③    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 4-5   | 5                | 4-5      | ○                | ◎            | ○        |
| # 4        | -               | ④    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 4-5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 5        | -               | ⑤    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 4-5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 6        | -               | ⑥    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 4-5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 7        | -               | ⑦    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 4-5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 8        | -               | ⑧    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 4-5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 9        | -               | ⑨    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 4-5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 10       | -               | ⑩    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 4-5   | 5                | 6        | ◎                | ○            | ○        |
| # 11       | ⑪               | ⑪    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 12       | ⑫               | ⑪    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 13       | ⑬               | ⑪    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 14       | ⑭               | ⑪    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |
| # 15       | ⑮               | ⑪    | ⑩    | 〃                            | 〃                                  | 5                                   | 5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        |

(※1) 各層に用いたポリウレタンは第1表に記載のポリウレタンをもつて示した。

(※2) 発泡層を挟む。

第3表

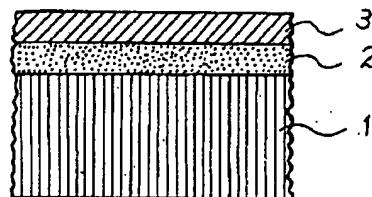
| 項目<br>実験番号 | ポリウレタン被覆層       |      |      | 耐加水分解性<br>(シャングルテスト)<br>10週間 | 耐光性<br>(エーテル-<br>500時間)<br>染料褪色(級) | 耐熱性<br>(120°C×500<br>時間)<br>染料褪色(級) | 耐NO <sub>x</sub> ガス性<br>(50ppm×24<br>時間)<br>染料変色(級) | 染料<br>移行性<br>(級) | 表面<br>物性 | 湿润時<br>の表面<br>物性 | 耐プロッ<br>キング性 | 総合<br>評価 |   |
|------------|-----------------|------|------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|------------------|----------|------------------|--------------|----------|---|
|            | II-c            | II-a | II-b |                              |                                    |                                     |   |                  |          |                  |              |          |   |
|            | 表面ベタッキ<br>褪色(級) |      |      |                              |                                    |                                     |   |                  |          |                  |              |          |   |
| 比較例 1      | -               | ①    | ①    | 若干ベタッキ                       | 4                                  | 4-5                                 | 4-5   | 8-4              | 3-4      | ×                | ×            | △        | × |
| # 2        | -               | ①    | ⑩    | 若干ベタッキ                       | 3                                  | 4-5                                 | 4   | 4                | 3-4      | ×                | ×            | ×        | × |
| # 3        | -               | ③    | ⑩    | 若干ベタッキ                       | 3                                  | 4-5                                 | 4   | 4                | 3        | ×                | ×            | ×        | × |
| # 4        | -               | ④    | ⑩    | なし                           | 3                                  | 4-5                                 | 3-4   | 3                | 3        | △                | ×            | △        | × |
| # 5        | -               | ⑤    | ⑩    | 若干ベタッキ                       | 3                                  | 4-5                                 | 3-4   | 3                | 3        | ×                | ×            | ×        | × |
| # 6        | -               | ⑩    | ⑩    | ベタッキ中                        | 4                                  | 3-4                                 | 4   | 3-4              | 4        | ×                | ×            | ×        | × |
| # 7        | -               | ⑩    | ⑩    | ベタッキ中                        | 4-5                                | 3-4                                 | 4   | 3-4              | 4        | △                | ×            | △        | × |
| # 8        | -               | ⑩    | ⑩    | 若干ベタッキ                       | 5                                  | 3-4                                 | 4   | 5                | 5        | ◎                | △×           | ○        | × |
| # 9        | -               | ⑫    | ⑩    | ベタッキ大                        | 4-5                                | 3-4                                 | 4   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        | × |
| # 10       | -               | ⑬    | ⑩    | なし                           | 4-5                                | 1-2                                 | 2   | 5                | 4-5      | ◎                | ○            | ○        | × |
| # 11       | -               | ⑪    | ⑩    | 亀裂大                          | 4-5                                | 4                                   | 4   | 4                | 3        | ◎                | ○            | ○        | × |
| # 12       | -               | ⑪    | ⑩    | 若干ベタッキ                       | 4                                  | 1                                   | 1-2   | 4                | 3        | ◎                | ○            | ○        | × |
| # 13       | -               | ⑪    | ⑩    | ベタッキ大                        | 4-5                                | 5                                   | 5   | 5                | 5        | ◎                | ○            | ○        | × |
| # 14       | -               | ⑪    | ⑩    | なし                           | 4-5                                | 1                                   | 5   | 3-4              | 5        | ◎                | ○            | ○        | × |

## 4. 図面の簡単な説明

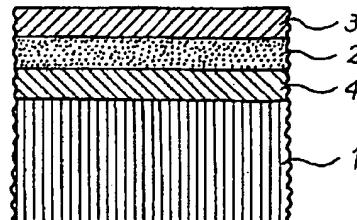
第1図および第2図は本発明の皮革様シート物の断面図であり、そのうち第1図はポリウレタン被膜層が二層よりなる場合の図であり、第2図はポリウレタン被膜層が三層よりなる場合の図である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 勲

第1図



第2図



昭 61. 8. 28 交付

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 172953 号(特開昭 59-66577 号, 昭和 59 年 4 月 16 日発行 公開特許公報 59-666 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 3 (5)

| Int. C 1.   | 識別記号 | 府内整理番号  |
|-------------|------|---------|
| D06N 3/14   | 101  | 7365-4F |
| D06M 15/564 |      | 6768-4L |
| D06N 3/18   |      | 7365-4F |

手 続 楠 正 書

昭和 61 年 4 月 28 日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

特願昭 57-172953 号

通

2. 発明の名称

優れた耐久性を有する皮革様シート物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人 方式  
金沢市福井 1621番地 審査

(108) 株式会社 クラレ

士野他

代理 人 中村尚夫

金沢市福井 2045の1

株式会社 クラレ 内

電話 金沢 0864 (25) 9325 (直通)

(6747) 金車士本多堅

(東京連絡先)

株式会社 クラレ特許部

電話 東京 03(235) 3-1-8-0

03(235) 4561

特許  
審査  
課  
印

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

特許  
61.5.1  
出願第二種  
審査課  
印

6. 補正の内容

- (1) 明細書第 17 頁第 7 行目。  
「アミト」を「アミド」と補正する。
- (2) 明細書第 21 頁第 4 行目、第 5 行目および第 8 行目。  
「水添加」を「水素添加」と補正する。
- (3) 明細書第 26 頁第 1 ~ 5 行目。  
「本発明の~あるいは基体」を「本発明の皮革様シート物を得る方法として、基体(I)の上に(II-a)層を形成した後染色し、次いで(II-b)層を形成させる方法あるいは離型性支持体の上に(II-b)層を形成し、次いで(II-a)層を形成させた後、染料液中に浸漬して(II-a)層を染色し、そして(II-a)層上に基体」と補正する。
- (4) 明細書第 26 頁第 15 行目。  
「断面積」を「断面の積」と補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**